

# **Nové technológie spracovania gumových odpadov**

Pavol Dragula

---

Bakalárska práca  
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství a hygieny obouvaní

akademický rok: 2005/2006

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavol DRAGULA**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Nové technológie spracovania gumových odpadov**

Zásady pro vypracování:

- 1.Spracovanie odpadu z opotrebovaných automobilových plášťov.
  - 2.Technológie na zlepšenie vlastností gumovej drviny.
  - 3.Smerovanie spracovania gumového odpadu.
  - 4.Praktická časť.
  - 5.Výroba dlaždíc a hodnotenie vplyvu spojiva na ich rozmery.
  - 6.Výroba platní na lise a hodnotenie vplyvu spojiva na ich fyzikálno-mechanické vlastnosti.
  - 7.Obrázky,tabuľky a záver.
-

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:


**Podle pokynů vedoucího diplomové práce**

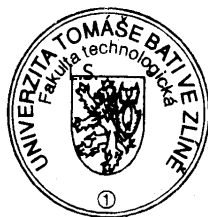
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jozef Vacval**


Datum zadání bakalářské práce: **6. února 2006**

Termín odevzdání bakalářské práce: **26. května 2006**

Ve Zlíně dne 6. února 2006

  
prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.  
*děkan*



  
doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*ředitel ústavu*

## **ABSTRAKT**

Abstrakt česky

Cieľom mojej práce „Nové technológie spracovania gumových odpadov“, je uskutočniť súhrn najnovších poznatkov o postupoch spracovania a využívania opotrebovaných automobilových plášťov a na jeho základe uskutočniť overenie niektorých z nových technológií pri spracovaní tohto typu gumového odpadu pri výrobe vybraných druhov výrobkov.

Predložená práca je rozdelená do dvoch častí. Prvá je zameraná na súhrn najnovších poznatkov z oblasti surovinového a energetického využitia gumového odpadu z opotrebovaných automobilových plášťov a aplikačných možností poznatkov získaných recykláciou tohto materiálu. Druhá časť je experimentálna a zaoberá sa výrobou dlaždíc, hodnotením vplyvu spojiva na ich rozmery a stanovením fyzikálno-mechanických vlastností týchto výrobkov.

Abstrakt ve světovém jazyce

Object of my work: „New technologies of rubber waste processing“ is to summarize the newest informations about methods of processing and exploiting of weared tyres. I want to realize some verifyings of new waste rubber technologies for manufacturing of selected types of products.

Presented work is divided in two section. First section is summary of the newest information in area of raw materials and energetic use of rubber waste.

Second section is experimental and is about of production of tiles, evaluating of influence of bonds on their dimensions and of specifying physical-mechanical attributes of this commodity.

Chcel by som sa poďakovať firme Vipo a.s.Partizánske,že mi umožnilo pracovať v ich priestoroch,d'akujem hlavne Ing.Jozefovi Vacvalovi,ktory mi venoval svoj čas a pomahal mi pri experimentoch a spracovanim tejto bakalárskej práce.

Ve Zline,15.5.2006

.....

podpis

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>1 SPRACOVANIE GUMOVÉHO ODPADU Z OPOTREBOVANÝCH AUTOMOBILOVÝCH PLÁŠŤOV</b> .....	<b>10</b>
1.1 SUROVINOVÉ VYUŽITIE ODPADU .....	10
1.1.1 Aplikácia gumovej drviny do gumárenských zmesí .....	11
1.1.1.1 Oblasť aplikácie gumovej drviny .....	17
1.2 TECHNOLOGIE NA ZLEPŠENIE VLASTNOSTÍ GUMOVEJ DRVINY .....	19
1.2.1 Povrchová modifikácia.....	20
1.2.2 Devulkanizácia gumovej drviny .....	21
1.2.2.1 Energetické využitie odpadu.....	22
<b>2 SMEROVANIE V RECYKLÁCII OJAZDENÝCH PLÁŠŤOV</b> .....	<b>25</b>
2.1.1 SMEROVANIE SPRACOVANIA GUMOVEHO ODPADU .....	32
2.1.1.1 Využitie gumových odpadov na výrobu plošných materiálov .....	35
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>37</b>
<b>3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ</b> .....	<b>38</b>
3.1 VÝROBA DLAŽDÍC A HODNOTENIE VPLYVU SPOJIVA NA ICH ROZMERY .....	38
3.2 VÝROBA PLATNÍ NA LISE 600 MM X 1200 MM, HODNOTENIE VPLYVU SPOJIVA NA ICH FYZIKÁLNO-MECHANICKÉ VLASTNOSTI .....	39
3.2.1 Zhodnotenie dosiahnutých výsledkov .....	44
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>46</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>48</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>50</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>51</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH</b> .....	<b>52</b>

## ÚVOD

Priemyselný rozvoj vo vyspelých krajinách sveta súvisí s pomerne vysokou spotrebou gumových materiálov, zvlášť automobilových pneumatík a zároveň prináša veľké problémy v súvislosti s tvorbou odpadu na báze vulkanizátov a ich likvidácie. Chemicky sieťované kaučuky, používané pri výrobe pneumatík, patria k materiálom ktoré sa najťažšie recyklujú, nakoľko sa netavia (bez požiaru) ani nerozpúšťajú. Ešte stále ich pribúdajú ročne milióny kusov na voľné skládky, kde sú potenciálnym zdrojom environmentálneho znečistenia (požiare pneumatík, zdroje množenia komárov a hlodavcov)<sup>1</sup>.

V dôsledku rozvoja motorizmu a neustáleho nárastu počtu nákladných automobilov v celosvetovom meradle, každoročne sa zvyšuje podiel ojazdených plášťov ktoré v dôsledku toho, že nie sú biodegradovateľné výrazne zaťažujú životné prostredie a zároveň sú zdrojom relatívne vysokého množstva nevyužitej energie. Z pohľadu využívania gumového odpadu z ojazdených automobilových plášťov, najčastejšie vo forme gumovej drviny, je zaujímavá štúdia Európskej asociácie výrobcov pneumatík, v ktorej sa uvádza, že spotreba gumovej drviny bude v Európe smerovať predovšetkým na: výstavbu ciest, výrobu zvukovo-izolačných panelov, výstavbu športových ihrísk, výstavbu školských ihrísk.

Cieľom tejto práce je zamerať pozornosť na nové postupy v spracovaní gumových odpadov a úvodom som vypracoval správu o súčasnom stave možnosti recyklácie a možnostiach použitia gumovej drviny z ojazdených plášťov.

Celkovo možno konštatovať, že i napriek obrovskému objemu peňazí a času venovanému recyklácii vulkanizátov v globálnom meradle, nebol dosiahnutý významný pokrok v redukcii množstva odpadovej gumeny. Recyklovanie gumovej drviny v materiálovom využití (opätovne využitie do gumárenských zmesí) je uskutočňované relatívne v malom rozsahu v dôsledku problémov spojených s miešaním a vulkanizovaním už raz sieťovaného materiálu.



## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 SPRACOVANIE GUMOVÉHO ODPADU Z OPOTREBOVANÝCH AUTOMOBILOVÝCH PLÁŠŤOV

Tato část práce byla zaměřená na zjištění současného stavu zpracování gumárenského odpadu z hlediska možnosti přeměny na materiál s vyšší užitkovou hodnotou. Pozornost byla zaměřená zejména na využití odpadu ve formě gumové drviky (z ojetých pláštíků). Hlavní aplikace gumové drviky možno rozdělit na:

surovinové využití (přidávek do gumárenských, termoplastických, gumoasfaltových směsí)

energetické využití (spalování, pyrolýza) odpadu z ojetých pláštíků (v celom stavu alebo podrtené).

Pre širšie možnosti surovinového využitia gumovej drviky bolo preskúmaných niekoľko najnovších spôsobov devulkanizácie a modifikácie s cieľom čo najviac prinavrátiť recyklovateľnosť pôvodné alebo aspoň dostatočné užitkové vlastnosti na jej opätovné využitie ako suroviny.

## 1.1 Surovinové využitie odpadu

Pod pojmom surovinové alebo materiálove využitie ojetých pláštíků sa rozumie predovšetkým využitie vo forme drviky/granulátu.

Gumová drvina je granulovaný materiál vyrábaný predovšetkým z ojetých pneumatík. Podľa použitej technológie výroby vznikajú tri druhy gumovej drviky:

- gumový obrus – vzniká pri obrusovaní behúňov pláštíků pred protektorovaním. Materiál obsahuje najkvalitnejšiu gumovú zmes a nie je znečistený prísadami zo súčasť výstuže plášte.
- drvina vyrábaná mletím pri normálnej teplote – najskôr sa pneumatika zbaví kostry a zvyšok sa seká na kusy cca 4x4 cm. V ďalšom stupni sa na mlecom kalandri /drvičke znižuje veľkosť častíc na 1 – 6 mm (granulát), ktorý možno použiť ako taký, alebo sa ďalej ešte zjemňuje na múčku s rozmermi 0,1 – 0,5 mm.
- drvina vyrábaná kryogénnym spôsobom – kryogénny spôsob výroby drviky využíva krehnutie vulkanizátu pri ochladení pod teplotu skleného prechodu, ktorá je okolo -100°C. Hlboko ochladený vulkanizát (kvapalným dusíkom) sa melie v kladivovom mlyne

na jemný prach a následne sa odseparujú výstužné materiály. Výhodou procesu je veľmi jemná drvína ale v dôsledku vysokých nákladov na kvapalný dusík je ekonomická bilancia tejto technológie nepriaznivá.

### 1.1.1 Aplikácia gumovej drvíny do gumárenských zmesí

Na výrobu pneumatík sa v celosvetovom meradle sa spotrebuje okolo 65% množstva všetkých vyprodukovaných gumárenských zmesí. Preto použitie gumovej drvíny ako komponenty pre výrobu nových plášťov je pochopiteľne najželanejším spôsobom ich recyklácie.

V súčasnosti sa gumová drvína z pneumatík, obrusy z protektorovania a ďalších zdrojov bežne pridávajú do gumových zmesí za účelom znižovania nákladov a recyklovania vulkanizátov. Veľkosť gumovej drvíny sa používa v rozsahu od 6 do 100 mesh. Keď sa pridáva mletý vulkanizát ako plnivo do gumovej zmesi, jeho prítomnosť ovplyvňuje nasledujúce faktory:

- zvýšenie viskozity gumovej zmesi
- znižovanie pevnosti
- redukcii dynamických vlastností.

Jedným z hlavných dôvodov výrobcov gumových výrobkov- vulkanizátov používať gumovú drvínu ako plnivo je znižovanie nákladov. Toto je vo všeobecnosti úmerné k množstvu použitej drvíny. V snahe minimalizovať negatívne vplyvy na uvedené vlastnosti a všeobecne zlepšovať fyzikálne vlastnosti zmesí obsahujúcich gumovú drvínu, pokračuje vývoj zameraný na povrchovú modifikáciu gumovej drvíny, devulkanizáciu a použitie pojív do ich zmesí. Ak sú vhodne zvolené spôsoby miešania a spracovania, môžu byť docielené významné úspory bez výrazného kompromisu v kvalite. Prídavok menšieho množstva (3 – 15 dsk) jemnej drvíny (jemnejšej ako 40 mesh) do miešanej gumovej zmesi kladne ovplyvňuje nasledujúce faktory:

- zlepšená stabilita tvaru pred vulkanizáciou
- odplyňovanie počas vulkanizačného procesu
- oder vulkanizátu.

- Vzťah medzi mesh a mm vyjadruje nasledujúca tabuľka:

Tabuľka 1. Vzťah medzi mesh a mm

mesh	mm
10	2
20	0,844
40	0,420
60	0,250
80	0,177
100	0,149

Tabuľka 2. Zloženie referenčnej zmesi

Zložka	Množstvo (dsk)
Kaučuk SBR 1502	100.0
ZnO	5.0
Kyselina stearová	1.0
TMQ	2.0
Sadze N660	90.0
Aromat. Olej	50.0
Síra	2.0
MBTS	1.0
TMTD	0.5

Na zamiešanie gumovej drviny do zmesí sa obyčajne používa banbury mixér. Podľa určenia výrobkov, bežne sa dávkuje v množstve 3 – 75 dsk (dielov na 100 dielov kaučuku). Pneumatiky a zmesi s požadovanými dobrými vlastnosťami obsahujú 3 – 10 dsk jemnej drviny, podložky, úložné platne a podobné materiály s nízkym dynamickým namáhaním obsahujú 10 až 75 dsk gumovej drviny. Čím sú častice drviny jemnejšie tým sú menšie negatívne vplyvy na vlastnosti zmesí<sup>3</sup>.

Vplyv gumovej drviny na fyzikálne a tokové vlastnosti po zamiešaní do referenčnej zmesi obsahujúcej SBR 1502 (Tab.2) je vyjadrený v nasledujúcich tabuľkách.

Prídavok 20 mesh gumovej drviny mletej za bežných podmienok v množstvách 17, 33 a 50 dsk (hmotnostných dielov na 100 dielov kaučuku) bol testovaný v uvedenej zmesi a vplyv na tokové a fyzikálne vlastnosti je uvedený v nasledujúcej tabuľke:

Tabulka 3. Fyzikálne vlastnosti zmesí obsahujúcich gumovú drvinu 20mesh

	0 dsk	17 dsk	33 dsk	50 dsk
Mooney Visk.	40	61	91	111
Reometer max	59	47	33	34
$t_c$ 90, min	2,5	2,4	1,8	2,0
Pevnosť	10,13	7,93	6,0	3,86
Ťažnosť, %	330	330	300	270

Pevnosť s rastúcim obsahom gumovej drviny výrazne klesá a taktiež i tokové vlastnosti sa zhoršujú. Menší pokles hodnôt je s rastúcou jemnosťou drviny.

Možnosti zlepšenia povrchových vlastností gumovej drviny aplikovanej do gumárenských zmesí:

#### *Použitie polymérnych modifikátorov*

Na zlepšenie povrchových vlastností gumovej drviny, dobrej miešateľnosti v gumárenskej zmesi a v konečnom dôsledku vhodných úžitkových vlastností vyrábaného produktu sa používa technológia povrchovej modifikácie (podrobnejšie vid' ďalej).

Požiadavky povrchovej modifikácie dobre spĺňa reaktívny modifikátor gumovej drviny Vestenamer 8012 – Polyoctenamer. Je to zmes lineárnych a makrocyclických polymérov ktorých prídavok do zmesi gumovej drviny reaguje chemicky s jej povrchom a umožňuje aplikovať oveľa jednoduchšie metódy povrchovej modifikácie. Jeho termoplasticita je porovnateľná s termoplastickým kaučukom. Viskozita prudko klesá pri teplote topenia (cca 55°C), tvorí roztavený materiál medovej konzistencie. V zmesi s olejom pri zvýšenej teplote sa správa ako plastikačné činidlo<sup>4</sup>.

Tieto špecifické podmienky umožňujú použitie jednoduchých miešacích zariadení (napr. fluidný mixér) pre povrchovú úpravu mletej drviny Vestenamerom. Navyše „zmáčanie“ s Vestenamerom je oveľa lepšie a kompletnejšie ako by bolo možné s kaučukmi konvenčnej viskozity. Toto umožňuje použitie Vestenameru dvoma spôsobmi:

#### **- pojivo pre gumovú drvinu**

adhezívne zmesi Vestenamer / olej možno priamo lisovať (v obmedzenom rozsahu spracovávať aj vstrekománím) a vyrábať produkty z odpadovej drviny

#### **-modifikátor povrchovej úpravy**

v zmesi s olejom Vestenamer znižuje negatívne vplyvy gumovej drviny na viskozitu po zamiešaní do konvenčnej zmesi. Príprava zmesí založených na gumovej drvine modifikovanej zmesou Vestenamer/olej je v celku nenáročná na technologické zariadenia.

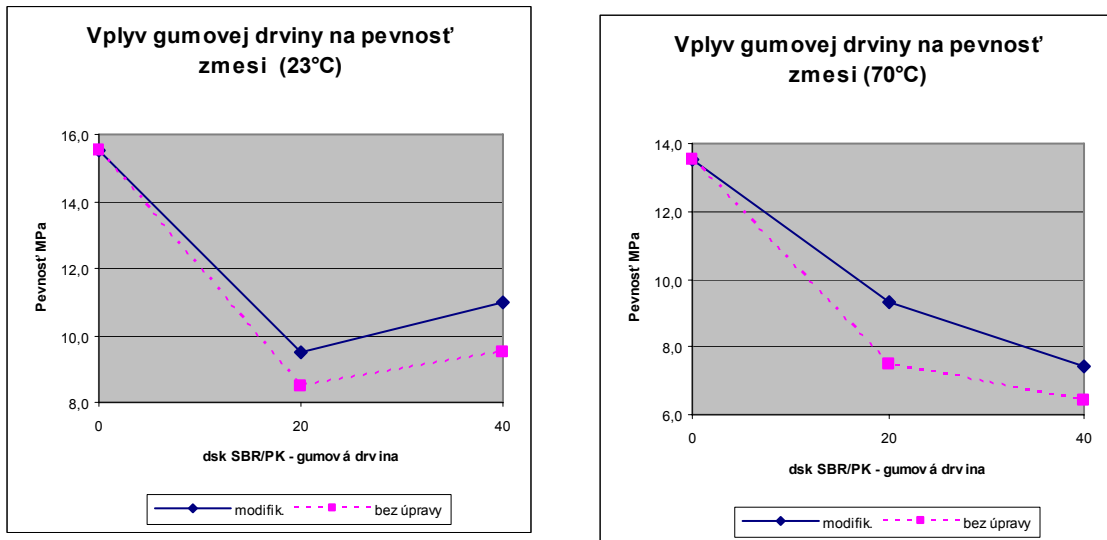
Tabulka 4. Zloženie skúšobnej zmesi

Zložka	Množstvo (dsk)
SBR 1500 alebo prírodný kaučuk	100.0
Gumová drvina	0/20/40
ZnO	5.0
Kyselina stearová	1.0
TMQ	1.5
Sadze N330	60.0
Aromat. Olej	10.0
Síra	2.5
CBS	1.0
Antiozonant	2.0
6PPD	1.5

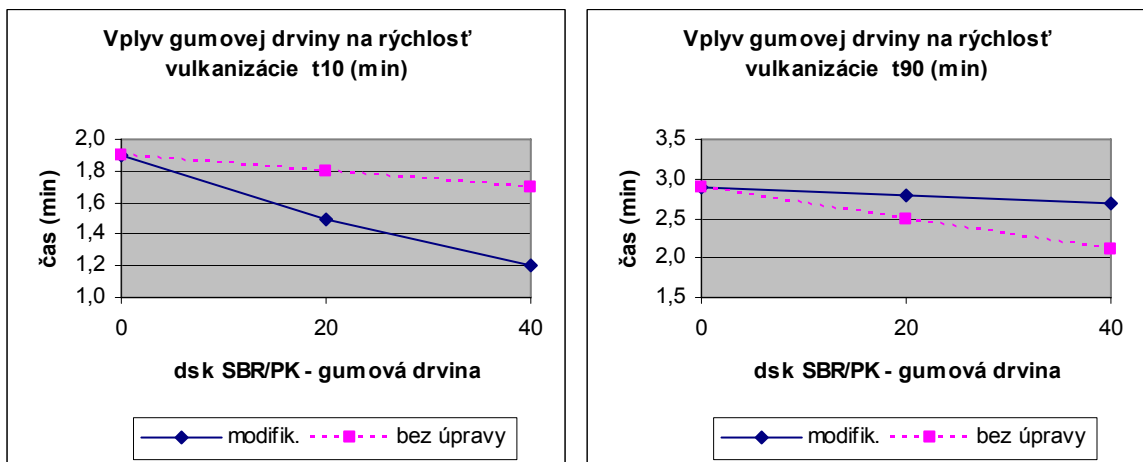
Vo fluidnej miešačke sa ku gumovej drvine pridá zmes vulkanizačných prísad s modifikátorom dispergovaným v oleji a takto získaná zmes môže byť priamo spracovaná alebo dočasne skladovaná pre ďalšie použitie. Testoval sa vplyv na zmes podľa zloženia (tab. 4) kde sa menil kaučuk SBR za prírodný a testoval sa prídavok 20 a 40 dsk drviny (neupravenej a upravenej Vestenamerom).

Vplyv Vestenameru na niektoré fyzikálno-mechanické vlastnosti je uvedený v nasledujúcich grafoch:

Obrázek 1. Grafy-vplyv gumovej drviny na pevnosť zmesi

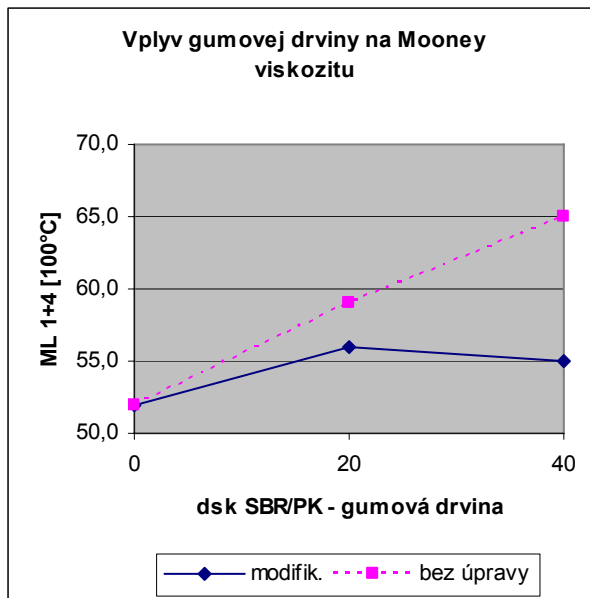


Obrázek 2. Grafy-Vplyv gumovej drviny na rýchlosť vulkanizácie





Obrázek 3. Graf-Vplyv gumovej drvinny na mooney viskozitu



Namerané hodnoty fyzikálnych vlastností poukazujú na lepšie tokové a úžitkové vlastnosti zmesí s modifikovanou drvinou.

#### 1.1.1.1 Oblasť aplikácie gumovej drvinny

Možnosti širšej aplikácie gumovej drvinny možno rozdeliť do nasledovných oblastí:

a) *Viacúčelové využitie kompozitných materiálov pri výstavbe:*

športových priestorov pre tenis, golf, pozemný hokej, atletických dráh, školských športových plôch, detských ihrísk, okolia bazénov a pod.

b, *Výrobky pre automobilový priemysel*

podlahové krytiny pre nákladné a ľahké nákladné automobily, nárazníky, zásterky, opierky rúk, plné priemyselné plášte,

c, *Výstavba ciest*

prímes do bitumenu, asfalt pre výstavbu ciest,

*d, Doprava*

železničné prejazdy a prechody, segmenty pre odhlučňovanie koľají, vyznačovanie chodníkov a uličiek pre chodcov, podstavce pre prenosné dopravné značky, obloženia a obrubníky, oddeľovanie jazdných pruhov

*e, Stavebníctvo*

protihlukové panely, antivibračné segmenty, zámkové dlažby, elastické obrubníky chodníkov, priemyselné podlahoviny,

*f, Poľnohospodárstvo*

podlahy stajní, dostihové areály, zavlažovacie hadice, podlahy prepravných zariadení.

Štúdia Európskej asociácie recyklácie pneumatík (ETRA) uvádza smerovanie spotreby gumovej drvinvy v Európe pre nasledovné obdobie hlavne do nasledujúcich smerov:

- gumoasfalt pre výstavbu ciest
- výroba zvukovo-izolačných panelov
- povrchy pre športové plochy
- výstavba školských ihrísk.

***Športové plochy - recyklácia gumovej drvinvy s použitím uretanových spojiv***

Medzi zaujímavé recyklačné spôsoby drvených vulkanizátov patrí ich využitie na výrobu nových výrobkov ako sú dlaždice, tvarovky, dielce športových povrchov alebo celé finálne povrchy športových ihrísk. V zahraničí (i na Slovensku) sa na tieto účely používajú uretanové spojivá, čo sú najčastejšie zlúčeniny na báze kvapalného 4,4'-difenylmetándiizokyanátu (MDI) ako sú napr. Suprasec 2040, Suprasec 2008 (od firmy ICI), Isostac C 1184 (Enichcem-Stac), Isonate M532 (DOW Chemicals). Tieto kvapalné spojivá po určitom čase zosieťujú materiál vplyvom teploty alebo vlhkosti na jeden celok. Vlastnosti konečného výrobku ovplyvňuje typ použitého spojiva, ktoré vplýva na viskozitu

pred zosietením, fyzikálno-mechanické vlastnosti a miera adhézie na podklad (športové povrchy).

Vo VÚSK Kaučuk a.s. boli vyvinuté a v súčasnosti sa už aj vyrábajú spojiva na báze kvapalných polybutadiénov zn. KRASOL s veľmi dobrou úrovňou požadovaných vlastností.

Postupne boli vyvinuté jednozložkové spojivá ukončene NCO skupinou:

- TDI (toluéndiizokyanát) - prepolyméru (KRASOL NN 01)
- MDI prepolyméru (KRASOL NN 22, KRASOL NN 23)

Prídavkom modifikátorov viskozity a vybraných urýchlovačov boli vyrobené spojivá sieťujúce účinkom vzdušnej vlhkosti alebo mierne zvýšenou teplotou.

Existujú dva základné spôsoby výroby plošných výrobkov zo spojiva a gumovej drviný:

- tzv. „in situ“ spôsob, pri ktorom dochádza k miešaniu jednotlivých zložiek kompozitného materiálu priamo na mieste jeho aplikácie. Tento spôsob sa používa na stavbu športových plôch, detských ihrísk a pod., kde sa nevyžaduje prísna definícia štruktúrnych, odruvdorných a iných fyzikálno-mechanických vlastností. Nevýhodou tohto postupu je sezónnosť a závislosť na počasí
- lisovaný spôsob výroby plošných materiálov. Táto metóda sa využíva na výrobu dlaždíc, zvukovo-tesniacich panelov, podkladov na športoviská s vyššou náročnosťou na homogenitu, reprodukovateľnosť fyzikálno-mechanických parametrov a požiadavkami na presnosť rozmerov.

## 1.2 Technológie na zlepšenie vlastností gumovej drviný

Výsledné vlastnosti a stabilita gumovej zmesi ako vulkanizátu závisia od vulkanizačného procesu. Tá istá stabilita inhibuje recykláciu vulkanizátu nakoľko povrch vulkanizovaných gumových častíc má nízku reaktivitu k viazaniu s inými materiálmi. V nasledujúcej časti je uvedených niekoľko technologických postupov na prekonanie tejto prekážky t.j. miešateľnosti gumovej drviný v kompozitných materiáloch. Tieto metódy môžeme rozdeliť na:

*-povrchovú modifikáciu a*

*-devulkanizáciu* gumovej drvininy.

Na dosiahnutie vhodnej kvality gumového granulátu – gumovej drvininy ako suroviny do gumárenských zmesí bolo vydaných niekoľko ASTM noriem (koncom 90 tých rokov) zameraných na štandardizáciu procesu devulkanizácie, klasifikáciu veľkosti drvininy a pod.

### 1.2.1 Povrchová modifikácia

Povrchová modifikácia je technologický proces pri ktorom sa chemickými látkami alebo fyzikálnym procesom upravuje povrch gumovej drvininy na chemicky reaktívnejší materiál bez trhania sírnych väzieb v jej štruktúre.

V spôsobe povrchových modifikácii dominujú dva základné prístupy:

*-a) povrchová úprava* (obaľovanie) gumovej drvininy s pojivom s cieľom urobiť ju viac reaktívnu v novej zmesi

*-b) leptanie povrchu drvininy agresívnymi plynmi* pre aktiváciu povrchu a takto umožniť viazať povrch vulkanizátu s inými polymérmi (obyčajne polyuretánmi).

Modifikáciu povrchu častíc možno dosiahnuť viacerými spôsobmi. Predovšetkým sú to:

- modifikácia povrchu monomérom (s obsahom nenasýtených väzieb)
- modifikácia povrchu častice prídavkom oligoméryných (kvapalných) kaučukov s rôznym typom koncových funkčných skupín (napr. izokyanátové  $-N=C=O$ )
- modifikácia povrchu častíc prídavkom latexov kaučuku s vulkanizačným systémom (alebo bez vulk. systému)

#### *a) povrchová úprava*

Za účelom vrátiť gumovej drvine vulkanizovateľnosť je nevyhnutné pokryť / modifikovať povrch jednotlivých častíc s čerstvým kaučukom a základnými vulkanizačnými prísadami.

S bežnými kaučukmi ako SBR, EPDM to môže byť dosiahnuté len za zvyklých miešacích

podmienok (internal mixer, dvojvalec), nakoľko tieto kaučuky majú vysokú viskozitu aj pri zvýšenej teplote.

V predošlej časti boli popísané aplikačné možnosti povrchovo modifikovanej drviny nasledujúcimi spôsobmi:

- za použitia polymérnych modifikátorov
  - povrchovou modifikáciou latexom
  - recyklácia gumovej drviny s použitím uretanových pojív

### *b) leptanie povrchu drviny agresívnymi plynmi*

Americká spoločnosť Air Products and Chemicals vyvinula technológie povrchovej modifikácie odpadu z ojazdených plášťov metódou leptania povrchu drviny agresívnymi plynmi. Pri tejto metóde sú kov a textilné kordy odstránené z plášťov a pomletá drvina je vystavená účinku oxidačnej zmesi plynov obsahujúcej malé množstvo fluóru a aspoň ešte jedného reaktívneho plynu ako kyslík alebo oxid siričitý. Nasledujúce reakcie tvoria reaktívne polárne skupiny ako hydroxylové (-OH) alebo karboxylové (-COOH), ktoré zvyšujú povrchovú energiu vulkanizátu a umožňujú chemické väzby s ďalšími polymérmi. Pri reakcii agresívnych plynov s drvinou vzniká ešte množstvo dvojítých väzieb na povrchu umožňujúcich nové použitie nenasýtených polymérov, polymérov s voľnými radikálmi a reakcie s kaučukmi.

Leptanie povrchu drviny s agresívnymi plynmi je relatívne technologicky náročná operácia i z dôvodu zostatkových plynov viazaných na povrchu drviny a toto je tiež jedným z dôvodov brániacich jej širšej aplikácie.

### **1.2.2 Devulkanizácia gumovej drviny**

V chemickej terminológii devulkanizácia znamená návrat vulkanizátu z jeho termosetového, elastického stavu späť do plastického tvarovateľného stavu. Toto sa uskutočňuje pri trhaní sírnych väzieb v molekulovej štruktúre. Vulkanizát možno „devulkanizovať“ iba do

určitej miery bez trhania iných ako sírnych väzieb, alebo pri hlbšej devulkanizácii prebieha trhanie i iných väzieb, obyčajne na uhlíkovom reťazci.

Devulkanizáciu gummy, pri ktorej sa štiepia sulfidové priečne väzby, prípadne i väzby polymérneho reťazca prírodného kaučuku, polyméru butadiénu a styrénu, je možné uskutočniť množstvom v literatúre popísaných postupov, napr. hnetením s regeneračnými činidlami obsahujúcimi disulfidy (difenylsulfid) a trojmocné zlúčeniny fosoru (trifenyfosfid) pri súčasnom zahrievaní na 150°C, prípadne pomocou zmesi zinočnatých soli dialkylditiofosfonátov a merkaptobenzotiazolu dispergovaných v dioloch za prítomnosti oxidu zinočnatého a kyseliny stearovej alebo v suspenzii gummy v prítomnosti rozpúšťadla, v ktorom vulkanizát napučiaava (napr. toluén), pomocou alkalického kovu (napr. sodíka).

Tradičné devulkanizačné metódy (výroba regenerátu) zahŕňujú predĺženú expozíciu vulkanizátu pri zvýšenej teplote, chemickým činidlám a tlaku, ktorých výsledkom nie je len trhanie sírnych väzieb ale aj väzieb v polymérnej matrici, s následným poklesom fyzikálnych vlastností. V dôsledku environmentálnych problémov a ekonomickej náročnosti výroba regenerátu v posledných rokoch podstatne sa znížila. Aplikáciou vhodnej devulkanizačnej metódy sa môže významne zvýšiť obsah zamiešavanej gumovej drviny do novej zmesi.

### ***1.2.2.1 Energetické využitie odpadu***

Obvyklé termické metódy zúžitkovania sú spaľovanie a pyrolýza ojazdených plášťov. Okrem toho sa používajú taktiež pojmy „termálna dekompozícia“ a „splyňovanie“ pre pyrolýzu, ktorá je uskutočnená za určitých podmienok, vedúcich prednostne k nízkomolekulovým kvapalným uhl'ovodíkom alebo výsledným plynným produktom.

### **Spaľovanie**

Pneumatiky sú v prevažnej miere zložené z uhl'ovodíkov a ich spaľovaním sa uvoľňuje energia. Majú veľmi vysokú energetickú hodnotu, ako uhlie veľmi dobrej kvality. Energetická hodnota je okolo 42 MJ/kg – v závislosti na pomere rôznych kaučukov a oleja v zmesi. Toto palivo obsahuje obyčajne okolo 0.5 – 2% síry, čo je menej ako u väčšiny uhlia alebo koksu.

Hlavné výhody použitia ako paliva sú nasledovné:

- celkové odstránenie odpadových plášťov
- ochrana prírodných zdrojov a úspora fosílnych palív
- horia čistejšie ako uhlie so zníženými emisiami (pri kontrolovanom spaľovaní)

Plášte môžu byť použité ako palivo buď v celej forme alebo posekané (TDF – tire derived fuel) v závislosti od typu spaľovacej pece (koncom 90-tych rokov v USA bolo 57% ojazdených plášťov použitých ako palivo). Spaľovanie pneumatík v celku je uprednostňované nakoľko sa eliminuje strata energie spojená s rezaním plášťov. Ďalšie údaje o pomere spálených plášťov k produkcii odpadu je uvedený v tab. 5.

Tabulka 5. Podiel TDF(plášte ako palivo) na celkovom recyklovanom a vyprodukovanom objeme odpadu z ojazdených plášťov v USA.

Rok:	1994	1996	1998	2000
Podiel TDF v recykl. množstve	59%	66%	57.5%	53.6%
Podiel TDF v celk. množstve odpadu	40.8%	58.5%	42%	48%

V Japonsku bol objem spálených plášťov nasledovný: r. 1996 51 %; r. 2003 44 % z celkového vyprodukovaného množstva odpadu. Okolo polovičky spáleného množstva pripadá na cementárne.

Široko rozšíreným spôsobom zpracovania ojazdených plášťov je ich využitie v cementárenských peciach ako doplnkového paliva. V závislosti na použitej technológii cementárne môžu sa spaľovať celé pneumatiky až do 20 – 25% náhrady paliva. Hlavnou výhodou využívania opotrebovaných plášťov v cementárňach je skutočnosť, že pri procese spalovania nevzniká pevný odpad, lebo všetky pevné zbytky zo spaľovacieho procesu sa stávajú súčasťou konečného produktu. Taktiež železo z oceľového kordu - ak zostane v plášti, sa stáva súčasťou cementu. Ani emisie síry nepredstavujú významný problém,

lebo prevažná časť síry sa viaže do slinku a stáva sa tak súčasťou konečného produktu. Pri spaľovaní v rotačnej peci nevznikajú žiadne ďalšie odpady, pretože tuhé produkty spaľovania vrátane iónov toxických kovov ako As, Cd, Cr, Ni, Pb sa pevne viažu v kryštálovej mriežke slinkových minerálov.

Energetické zhodnocovanie odpadových pneumatík spoločnosti Matador sa uskutočňuje aj za pomoci Považskej cementárne a.s. Ladce, kde sa využíva približne 3 000 ton ročne ako alternatívne palivo do rotačnej pece na výpal slinku a výrobu cementu.

Ďalšou aplikáciou je použitie na vyhrievanie priemyselných bojlerov. Za týmto účelom sa používajú posekané plášte na väčšie kusy. Kvôli tejto skutočnosti nevykazujú príliš vysokú energetickú účinnosť. Ale sú zaujímavé pre svoju spalnú kapacitu. Veľké priemyselné bojlerov môžu ročne likvidovať milióny pneumatík. Novšak nie všetky bojlerov sú vhodné za týmto účelom. Spekanie, zhukovanie a upchávanie sú bežné a bránia použitiu tohto paliva vo väčšej miere. Inou prekážkou sú kovové kordy. Končia v popole a tak tvoria ďalší problém s odpadom.

V zahraničí sa ojazdené pneumatiky používajú ako palivo aj pre ďalšie účely, napr. ohrev vody vo výrobných závodoch, náhrada klasických palív pri výrobe papiera a ďalšie. Podľa zdroja „Neue Reifenzeitung“ firma Shoji Corp. v Japonsku inštaluje drtiče plášťov s výkonom 4 t/hod na výrobu drte (veľkosť cca 25 mm) za účelom náhrady bežného paliva v papierenskom podniku.



## 2 SMEROVANIE V RECYKLÁCII OJAZDENÝCH PLÁŠŤOV

### Recyklácia ojazdených plášťov vo svete

Množstvo vyradených plášťov ročne podľa oblastí na svete je vyjadrené v nasledujúcej tabuľke:

Tabuľka 6. Percantuálny podiel na vyradených plášťoch vo svete

Oblasť	Celkovo %
Severná Amerika	38
Európa	27
Ázia	24
Južná Amerika	6
Austrália	2
Ostatný svet	3

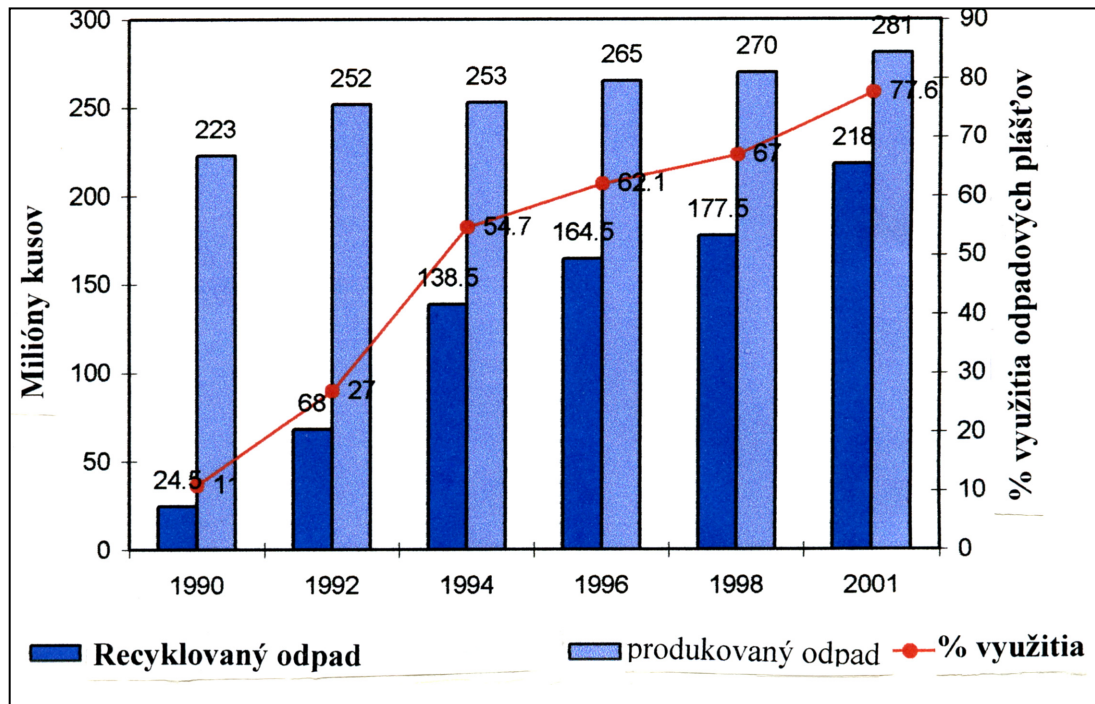
Presnosť údajov má určitú toleranciu, lebo uvedené údaje v analýze sú ovplyvnené nasledujúcimi faktormi:

- častý rozpor medzi údajmi uvedenými v literatúre o množstve vyradených plášťov a skutočnou tonážou,
- veľa áut je vyradených bez odstránenia plášťov,
- množstvo plášťov je exportovaných do rozvojových krajín pre opätovné využitie,
- nevyhnutne nepresný odhad množstva plášťov ktoré sú nelegálne skladované alebo vyhodené.

a) USA:

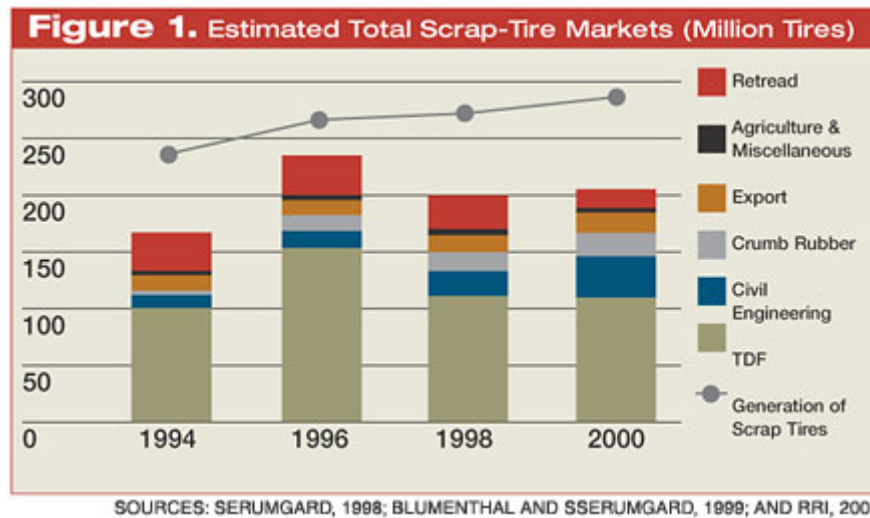
Ako výsledok silnej podpory vládnych inštitúcií a environmentálnych organizácií

Obrázek 4. Porovnanie miery využitia medzi produkovaným a recyk.odpadom v USA



Recykliácia ojazdených plášťov sa vo veľkej miere uskutočňuje v rámci organizovaných programov. Každý štát má svoje vlastné zákony a spôsoby regulácie ohľadom skladovania a spracovania ojazdených plášťov. Obchod s gumovou drvinou je jedným najrýchlejšie sa rozvíjajúcim odvetvím na trhu s ojazdenými plášťami. V obr. 1 je uvedené porovnanie miery využitia medzi produkovaným a recyklovaným odpadom za obdobie 1990 – 2001. Za posledných 10 rokov nastalo výrazné zvýšenie opätovného využitia materiálu z ojazdených plášťov aj vďaka podpore environmentálnej politiky zo strany štátu.

Obrázek 5. Prehľad aplikácií ojazdených plášťov v USA  
v rokoch 1994-2000



( retread = protektorovanie; agriculture = poľnohospodárstvo; crumb rubber=drvina; civil engineering = stavebníctvo; TDF = palivo)

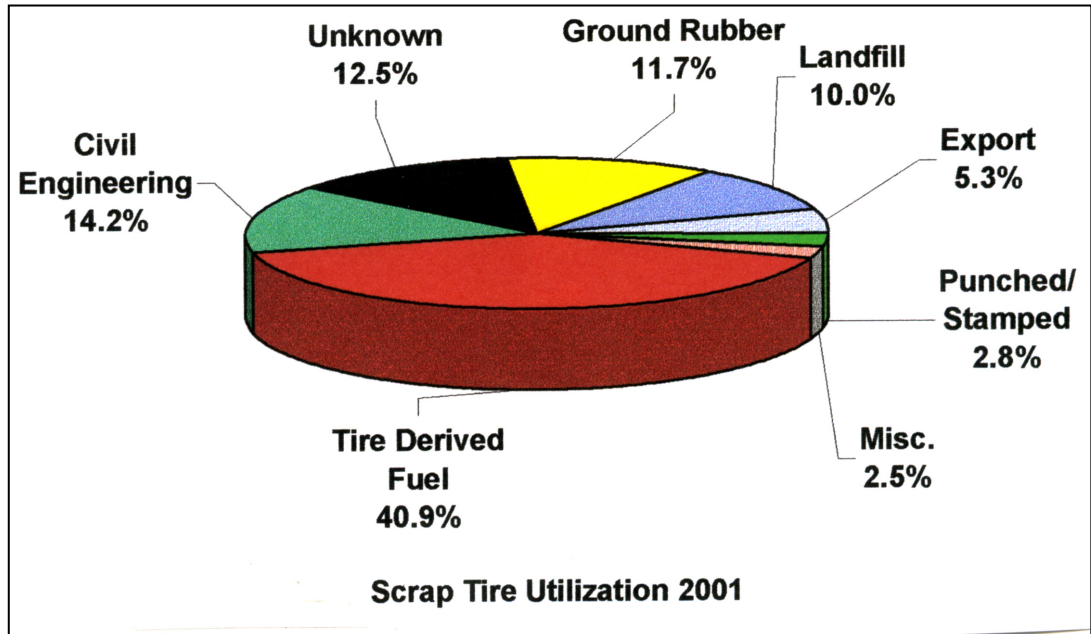
Jednou z najzaujímavejších oblastí veľkoobjemovej aplikácie gumovej drviny sú gumovo-asfaltové povrchy ciest. Určitou nevýhodou sú vyššie počiatkové náklady. V porovnaní životnosti povrchov, je hodnotenie nie jednoznačné. V mnohých prípadoch bola pozorovaná dlhá životnosť povrchu vozovky v porovnaní s bežným asfaltovým povrchom i ďalšie prednosti z hľadiska úžitkových vlastností (podrobnejšie v kap. gumo-asfaltové zmesi) ale príležitostne, za určitých podmienok sa prejavili aj nižšie úžitkové vlastnosti v porovnaní s konvenčným asfaltovým povrchom.

V USA možno rozlíšiť šesť hlavných oblastí použitia ojazdených plášťov:

1.výroba gumovej drviny,2.využitie ako paliva,3.stavebníctvo,4.export,5.využitie v poľnohospodárstve,6.protektorovanie

Celkový počet vyradených ojazdených plášťov ročne (r. 2000) je 273 miliónov čo predstavauje váhu 3,6 mil. ton. Najnovšie údaje uvádzajú nasledovné množstvá podľa druhu aplikácie:

Obrázek 6. Prehľad použitia odpadu z ojazdených pneumatik v USA za rok 2001



(Palivo 40.9%, stavebníctvo 14.2%, neznáme 12.5%, gumová drvina 11.7%, skládka 10%, export 5.3%, rôzne 2.8 + 2.5%).

#### b) Európa

Množstvo ojazdených plášťov v Európe dosahuje ročne (r. 2000) 2,5 mil. ton. Ročné množstvá (tona) v najväčších krajinách boli nasledovné:

Nemecko 550 000, Francúzsko 350 000, Anglicko 290 000

Taliansko 150 000

V nasledujúcom období do r. 2008 je predpokladaný ročný nárast o cca 2%. Nárast záujmu o tento tok odpadov nastal v Európskej únii pri prejednávaní smernice o skládkovaní odpadov (1993/31/EC) a o vozidlách s ukončenou životnosťou (2000/53/EC). V súvislosti so

vstupom týchto smerníc do platnosti sa odhaduje vznik až 3 500 000 ton odpadných pneumatík ročne po roku 2008.

Podľa posledných informácií (Neue Reifenzeitung) v Nemecku, najneskôr v roku 2005 sa musí prestať s ukladaním starých, ojazdených pneumatík na vyhradené skládky. Namiesto toho sa musia hľadať ďalšie ekologické možnosti likvidácie plášťov. Podľa ETRA (Európska asociácia recyklovateľov pneumatík) vzniká v len Európe každý rok 250 miliónov ojazdených plášťov (z toho v Nemecku 25%); na celom svete sa ročne vymieňa cca 1 miliarda plášťov. Zhodnotenie odpadu z opotrebovaných pneumatík uvádza nasledujúca tabuľka:

Tabuľka 7. Prehľad použitia odpadu z opotrebovaných pneumatík podľa rokov.

	1992	1996	2000	2002
Export starých plášťov (%)	6	8	10	10
Protektorovanie (%)	13	12	11	11
Materiálové zhodnotenie (%)	5	11	19	21
Energetické zhodnotenie (%)	14	20	21	23
Skládka (%)	62	49	39	35

Z uvedených údajov je zrejmé, že za posledné roky sa začína situácia meniť. Kým v roku 1992 bola polovička ojazdených pneumatík uložená na skládke, v súčasnosti sa na skládku ukladá asi tretina. Obnovovanie behúňov mierne klesá, materiálové a energetické zhodnotenie sa pozitívne zvyšuje. Priaznivo sa vyvíja i ukládanie na skládky, hoci súčasný stav ešte nie je uspokojivý.

c) Japonsko: Celkový objem ojazdených plášťov v roku 2003 predstavoval vyše 100 miliónov kusov (1,03 mil. ton). Situácia v recyklovaní plášťov sa oproti predošlému roku zme-

nila v použití ako paliva pre cementárne, kde došlo k poklesu oproti predošlému obdobiu. Dôvodom zníženia použitia odpadových plášťov je ekonomický pokles v priemyselných podnikoch a používanie i ďalších druhov odpadu, napr. kalov, ktorých trend je rastúci. Taktiež klesá použitie odpadu pre použitie v oceliarskom priemysle a tiež pre výhrev malých a stredných priemyselných bojlerov, nakoľko prebieha revízia regulačných pravidiel. Nárast spotreby nastal v papierenskom priemysle. Hlavné zvýšenie objemu v použití ojazdených plášťov a gumárenského odpadu nastal v ich exporte. Ten sa zvýšil od r. 1996 o 9 %.

Tabulka 8. Porovnanie oblasti využitia odpadu z ojazdených pneumatík v Japonsku v rokoch 1996-2003

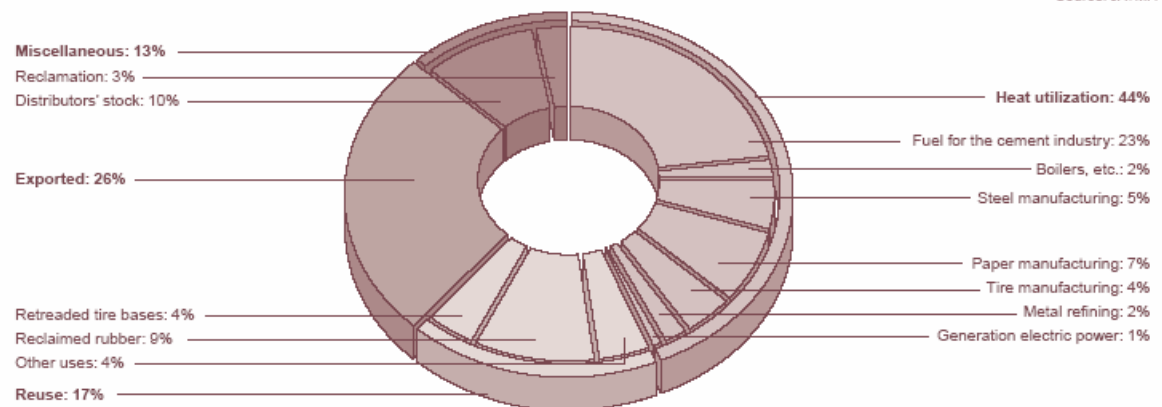
	1996	2003
Energetické využitie (%)	51	44
Protektorovanie (%)	8	4
Export (%)	17	26
Regenerát (%)	12	9
Skládka (distribúcia) (%)	9	10
Gumová drvina (%)	4	4

Recykláciu ojazdených plášťov možno vyjadriť nasledovným grafom: (zdroj: ročná správa z The Japan automobile tire manufacturers association)

Obrázek 7. Recyklácia ojazdených plášťov v Japonsku v r.2003

Figure 18: Recycling of used tires in 2003

Source: JATMA



Palivové využitie:44%,Opätovné využitie (protektory, regenerát, drvina a ostatné):17%

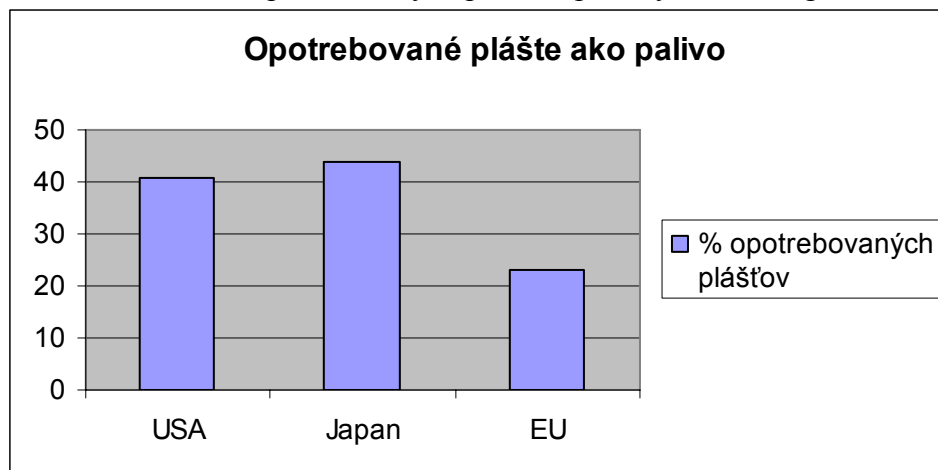
Export: 26%,Ostatné (sklady, skládka): 13%

### 2.1.1 SMEROVANIA SPRACOVANIA GUMOVEHO ODPADU

#### Smerovanie spracovania odpadov z ojazdených automobilových plášťov vo svete

Z prehľadu aplikácie opotrebovaných automobilových plášťov od roku 2000 vo vyspelých štátoch sveta je vidieť (obr. 5, že najväčšie využitie tohto druhu odpadu je vo forme TDF (tire derived fuel) **paliva**.

Obrázek 8. Podiel opotrebovaných plášťov použitých na energetické účely

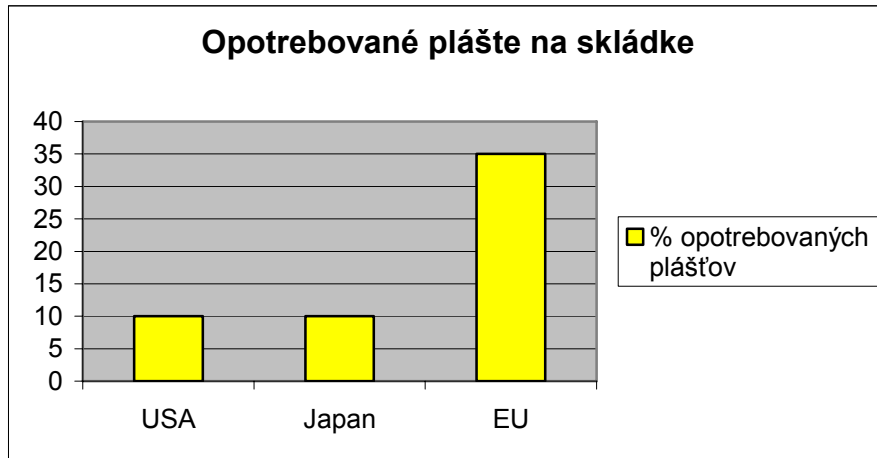


V niektorých krajinách sa na energetické účely spotrebuje vyše 40% všetkých ojazdených plášťov.

Na **skládky** sa najviac ojazdených plášťov dáva v Európe (obr. 6 v porovnaní s vyspelými krajinami).

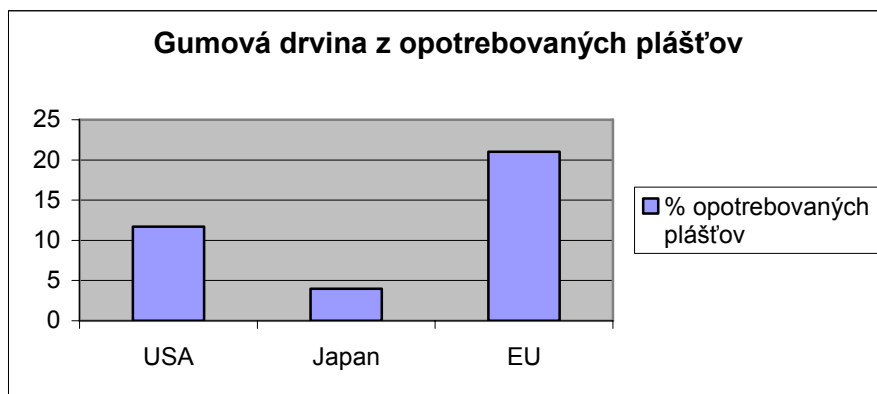


Obrázek 9. Percento opotrebovaných plášťov na skládke



Na výrobu **gumovej drviny** (obr. 7 sa spotrebuje v USA 11.7% z celkového množstva opotrebovaných plášťov, v Európskej únii 21% a v Japonsku iba 4% (tu sa ešte využíva 9% opotrebovaných plášťov na výrobu regenerátu).

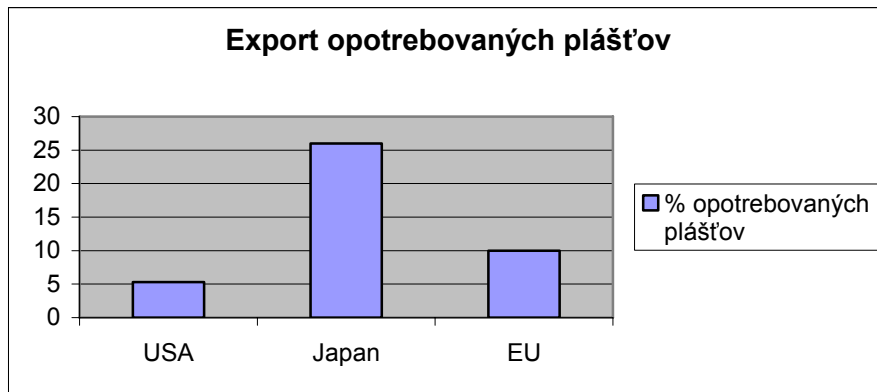
Obrázek 10. Výroba gumovej drviny z opotrebovaných plášťov



V USA zaznamenali významný nárast spotreby opotrebovaných plášťov v stavebníctve a v súčasnej dobe sa na tieto účely využíva okolo 15 % ojazdených plášťov. Protektorovanie zaznamenáva v USA významný pokles a netvorí už ani 5% z celkového množstva ojazdených plášťov. Ešte menej (4%) sa využíva v Japonsku a najviac pre túto aplikáciu sa ojazdené plášte používajú v Európe (až 11%).

Vo vyspelých krajinách hrá ešte významný podiel na likvidácii ojazdených plášťov ich export. Prehľad exportu z vyspelých krajín do zahraničia je vyjadrený v obr. 8

Obrázek 11. Export opotrebovaných plášťov z vyspelých krajín do zahraničia



Z tohoto prehľadu vyplýva, že zhodnocovanie odpadu pre materiálové využitie je nízke i vo vyspelých krajinách sveta. Zvýšené používanie gumového odpadu v USA v stavebníctve, kde značnú časť tejto aplikácie tvoria gumovo-asfaltové zmesi, je výsledkom podpory

štátnej politiky vo viacerých štátoch únie, ktorá sa skoncentrovala v zákone predpisujúcom zvýšené použitie gumovo-asfaltových zmesí v diaľničných projektoch hradených štátom.

Podľa štúdie ETRA (Európskej asociácie recyklovateľov pneumatík) je spracovanie gumovej drviny nasmerované do štyroch aplikácií, ktoré tvoria podstatnú časť využívania drviny

- výstavba ciest
- zvukovo-izolačné panely
- povrchy pre športové účely
- povrchy školských ihrísk.

Ostatné aplikácie sú v porovnaní s týmito štyrmi z hľadiska objemu nepodstatné, hoci navrhovaných i možných aplikácií sa uvádza v literatúre veľmi veľa.

Nie je náhodou, že ani v posledných rokoch v štatistických vyhodnoteniach spracovania odpadu z pneumatík nevystupujú take procesy ako sú pyrolýza, mikrovlnná devulkanizácia a iné devulkanizačné procesy.

Podľa informácií z odbornej literatúry by si výstavba pyrolýzneho zariadenia z hľadiska investičných nákladov niekoľko stoviek miliónov Sk. Kritici tohoto spôsobu spracovania gumového odpadu z ojazdených pneumatík tvrdia, že neexistuje jediná efektívna pyrolýzna jednotka na svete a poukazujú na to, že je úplne nevyjasnené následné spracovanie produktov pyrolýzy (nedefinovateľných sadzí, olejov i iných produktov).

Z dostupných informačných zdrojov je známy iba jeden predaj výrobnéj jednotky na spracovanie ojazdených plášťov reverznou polymerizáciou uskutočňovanou mikrovlnným ohrevom. Jednotka na spracovanie 3000 kusov plášťov denne stojí 10 miliónov dolárov avšak rovnako ako v prípade pyrolýzy, využívanie produktov reverznej polymerizácie je neurčité a nejasné.

#### ***2.1.1.1 Využitie gumových odpadov na výrobu plošných materiálov.***

Technológie výroby plošných materiálov sú známe a sú jedným z najvýznamnejších spôsobov recyklácie gumových odpadov z ojazdených automobilových plášťov. Podľa už spomínanej štúdie Európskej asociácie výrobcov automobilových plášťov v Európe sa má spracovávať ročne na výrobu zvukovoizolačných bariér 230 tisíc ton, na výrobu ihrísk pre výkonnostný šport 8,5 tisíc ton a na výstavbu detských ihrísk 53 tisíc ton gumovej drviny.

Ďalší rozvoj technológie výroby plošných materiálov by malo smerovať predovšetkým: K znižovaniu vstupných materiálových nákladov na ich výrobu aplikáciou nových prípravkov, resp. postupov na spojovanie a tvarovanie výrobkov (nové druhy spojív, znižovanie koncentrácie spojív, prípadne ich úplne vylúčenie z výrobného procesu vyvinutím nových technológií spojovania drviny do kompaktnéj hmoty (aktiváciou povrchu, devulkanizáciou priamo vo formách alebo v prídavných máloobjemových zariadeniach),

K zvyšovaniu estetickej a rozšíreniu úžitkovej úrovne plošných materiálov aplikáciou doplnkových materiálov (farebné EVA kopolyméry získavané najmä z odpadových zdrojov) čo umožní rozšíriť využívanie týchto výrobkov (okolie bazénov, detské ihriská),  
K ďalšiemu zvyšovaniu kvality športových povrchov s možnosťou ich rozšírenia na výstavbu tréningových plôch športových areálov, ľahkoatletických sektorov, areálov športových škôl, prípadne i iných športových povrchov.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

### 3 EXPERIMENTÁLNÁ ČASŤ

#### 3.1 Výroba dlaždíc a hodnotenie vplyvu spojiva na ich rozmery

Postup výroby dlaždíc:

1. Navážili sme 500 g gumovej drviny
2. Skontrolovali sme, či je dolný otvor miešača uzavretý .Do miešača sme nasykali gumovú drvinu.
3. Tlačidlom ŠTART sme spustili miešanie ( čas bol 5 minút) .Počas miešania sme postupne pridávali 8%, 10%, 12 % spojiva Krasol NN 23 / na hmotnosť gumovej drviny/ s obsahom katalyzátora. Jednu minútu pred skončením miešania sme pridali 1 % vody.
4. Po skončení miešania sme zmes vložili do dutiny formy, ktorú sme po uzavretí vekom vložili do lisovacieho hydraulického stroja. Čas lisovania bol stanovený na 15 minút, teplota platní lisa bola 80 °C.
5. Po uplynutí času lisovania sme dlaždice vybrali z dutiny formy a po 5 minútach začali merať jej rozmery.
6. Rozmery platní boli znovu zmerané po 24 hodinach

Tabulka 9. Závislosť rozmerov dlaždíc na báze gumovej drviny od koncentrácie spojiva zmeraných 10min po ich výrobe

Koncentrácia spojiva ( hmot. % )	Dĺžka (mm )	Šírka (mm )	Hrúbka ( mm)
8	201	201	20
10	201	201	20
12	200	200	20

Tabulka 10. Závislost' rozmerov dlaždíc na báze gumovej drviny od koncentrácie spojiva zmeraných 24 hod. po ich výrobe.

Koncentraci a spojiva ( hmot. % )	Dizka ( mm )	Sírka ( mm )	Hrubka ( mm )
8	199	199	20
10	198	198	20
12	197	197	20

### 3.2 Výroba platní na lise 600 mm x 1200 mm, hodnotenie vplyvu spojiva na ich fyzikálno-mechanické vlastnosti

#### *Postup výroby platní*

1. Navážili sme 9 kg gumovej drviny
2. Skontrolovali sme či je dolný otvor miešača uzavretý. Do miešača sme nasypali gumovú drvinu.
3. Keď ukazovateľ časomier ukazoval 7 minút, do skončenia predchádzajúceho pracovného cyklu spustili sme miešacie zariadenie do chodu stlačením tlačítka ŠTART.
4. Postupne sme navažovali 8%, 10%, 12%, 14%, 16 % hmot. (z celkového množstva gumovej drviny) spojiva Krasol NN 23 s obsahom katalyzátora a nalievali sme ho do drviny.
5. V odmernom valci sme pripravili vodu v množstve 1 % hmot. (z celkového množstva drviny) a keď časomiera ukazovala 3 min. do skončenia predchádzajúceho lisovacieho cyklu, naliali sme vodu do miešacieho zariadenia.
6. Po skončení miešania sme vysypali zamiešanú zmes do pripravených polyetylénových nádob a na váhach sme ju rozdelili na dve rovnaké množstva.
7. Zmes sme nasypali do dutín formy, ktorú sme zasunuli do lisa. Čas lisovania bol 15 minút, teplota 80 ° C a tlak 15 MPa. Po uplynutí času lisovania sme platne vybrali a po 5 minútach začali merať ich rozmery.

Tabulka 11. Závislost' rozmerov platní na báze gumovej drviný od koncentrácie spojiva zmeraných 10minut po ich výrobe

Koncentracia spojiva ( hmot. % )	Dlžka (mm)	Sirka (mm)	Hrubka ( mm )
8	500	500	20.5
10	498	499	20.5
12	500	498	20.8

Tabulka 12. Závislost' rozmerov platní na báze gumovej drviný od koncentrácie spojiva zmeraných 24hodin po ich výrobe

Koncentracia spojiva ( hmot. % )	Dlžka (mm)	Sirka (mm)	Hrubka (mm)
8	497	496	20
10	495	494	20.5
12	493	492	20.5

### *Stanovenie fyzikalno - mechanických vlastností gumovej drviný*

1. Vyrobené platne s rozny m obsahom spojiva sme naštiepali na požadovanu hrubku a potom z nich vysekali skušobne telieska, na ktorých sme stanovovali jednotlivé fyzikalno - mechanicke vlastnosti. Z každého výrobku sme stanovili 5 hodnot príslušnej fyzikalno - mechanickej veličiny. Výsledkom merania bol ich aritmetický priemer.

### *STN ISO 37/62/1436 Stanovenie ťahových vlastností*

**Predĺženie E-** predĺženie vzniknuté posobením napätia vtahu na skušobne teliesko v %

**Pevnosť v ťahu - T s** maximalne napätie v ťahu zaznamenané pri natáhovani



skušobneho telieska do okamihu pretrhnutia.

Štandardne telieska maju tvar obojstrannych lopatiek. Nat'ahuju sa

v trhacom stroji konštantnou rychlost'ou priečinka v upinacich čelustiach.

Odčitaju sa sily, hodnoty a predĺženia potrebne na vyhodnotenie charakteristik

Pomôcky: vysekavacie nože, hrubkomer, trhaci stroj

Postup: Hrubkomerom sa zmeria hrubka v strede a na každom konci pracovnej dĺžky. Na výpočet plochy priečného prierezu sa použije hodnota priemeru týchto meraní. Za šírku sa poklada vzdialenosť rezných hran vysekavacieho noža v jeho zuženej časti.

Skušobne teliesko sa vloží do trhacieho stroja tak, aby sa zabezpečilo symetricke upnutie rovnobežnych častí lopatiek aby bol ťah rovnomerne rozložený na priečny prierez telesa.

### ***STN 621431 Stanovenie tvrdosti vlačovaním hrotu tvrdomeru***

Podstata - hodnota je nepriamo umerna hĺbke vzniknutia hrotu do materiálu a závisla na module pružnosti a viskoelastických vlastnostiach materialu.

Pomôcky- oporne patky - s otvorom o priemere 2,5 mm az 3,5 mm, pričom vzdialenosť stredu otvoru od kraja patky je 6 mm.

Skušobny hrot - z kalenej ocele priemeru 1,10 mm az 1,40 mm stupnice

Skušobne teleso - musí byť najmenej 6 mm hrube

Postup - skušobne teliesko umiestnime na tvrdy vodorovny povrch. Tvrdomer sa priloží v kolmom smere na skušobne teliesko tak, aby špička bola najmenej 12 mm od ktorehokol'vek okraja. Čo najrychlejšie a bez narazu priložíme opornu patku na skušobne teleso tak, aby patka bola sumerna s povrchom skušobneho telesa. Tvrdosť sa odčíta na stupnici.

**STN 62 1405 Stanovenie hustoty**

Hustota - je to hmotnosť jednotkového objemu gumovej hmoty pri stanovenej teplote. Vyjadruje sa v gramoch na  $\text{cm}^3$ .

Princíp - skúšobne teleso sa odvaží vo vode na analytických vahách s podstavcom. Hmotnosť pri ponorení vody je menšia ako hmotnosť vo vzduchu o hmotnosť vytlačenej vody. Objem vytlačenej vody sa rovná objemu skúšobnej vzorky

Pomocky - analytické vahy — presnosť 1 mg

- podstavec

- kadička  $250 \text{ cm}^3$

Postup - vzorka - skúšobne teleso sa odvaží na vzduchu. Na podstavec sa umiestni kadička s destilovanou vodou, váženie sa opakuje s ponorenou skúšobnou vzorkou v destilovanej vode pri teplote  $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  a určuje sa hmotnosť.

Vzorec:  $S = m_1 / (m_1 - m_2) \cdot S_0$   $m_1$  - hmot. skúš. telesa,  $m_2$  hmot. skúš. vzorky zmenšená o hmotnosť rovnakého objemu vody,  $S_0$  - hustota skúš. kvapaliny pri štandardnej teplote

**STN 62 1459 Stanovenie štruktúrnej pevnosti**

Podstata - skúška spočíva v namahani skúšobného telieska upnutého

v čel'ustíach trhacieho stroja, ťahom a meraní potrebnej sily na roztrhnutie skúšobného telieska

Postup - skúšobne teliesko sa upevní do čel'usti trhacieho stroja a rovnomerne sa namaha ťahovou rýchlosťou  $100 \pm 10 \text{ mm} \cdot \text{min}$ . Automaticky sa zaznamenáva sila potrebná na pretrhnutie skúšobného telieska.

Vzorec:  $T_s = F/d$   $F$  - sila potrebná na pretrhnutie skúšobného telieska,  $d$  - šírka skúš. telieska

Tabulka 13. Fyzikalno-mechanické vlastnosti materiálů na bázi gumovej drviný s rúznym obsahom spojiva

Koncentra- spojiva (%)	Pevnosť v'áhu (MPa)	Tažnosť (%)	Strukturná pevnosť ( N/mm )	Tvrdosť (°Sh A )
8	0.7	40	3.8	46
	0.5	50	4.6	50
	0.4	50	4.5	49
	0.5	50	4.1	49
	0.4	40	4.5	49
	0.5	46	4.3	49
10	0.6	50	3.9	49
	0.6	40	4.9	52
	0.5	50	5.7	51
	0.7	50	4.3	53
	0.6	40	5.8	50
	0.6	46	4.9	51
12	0.9	60	6.9	51
	0.8	50	5.4	52
	0.9	60	5.9	53
	0.8	50	6.1	52
	0.7	50	8.2	56
	0.8	54	6.5	53
14	0.7	50	8.2	50
	1.1	70	9.9	53
	1.1	50	9.2	54
	0.9	50	8.2	53
	0.9	50	6.9	55
	0.9	54	8.5	53
16	0.9	50	11.7	53
	1.2	70	10.7	55
	1.1	60	9.2	57
	1.1	70	14.4	55
	1.1	70	9.8	56
	1.1	64	11.6	55

Výsledné grafy viz. príloha.

### 3.2.1 Zhodnotenie dosiahnutých výsledkov.

#### *1. Závislosť rozmerov výrobkov na báze gumovej drviny od koncentracie spojiva*

Z nameraných hodnôt rozmerov dlaždíc i platní vyplýva, že koncentrácia spojiva má vplyv na konečné rozmery týchto výrobkov. Z údajov uvádzaných v tabuľkách č.9 až č.12 je vidieť, že rozmery výliskov zmerané tesne po ich vyrobení sú väčšie ako rozmery zmerané po 24 hodinách. Tento rozdiel je spôsobený:

- a, vyššou teplotou ešte dostatočne nevychladnutých výliskov a tým i ich väčším objemom,
- b, ešte neukončenou sieťovacou reakciou polymérneho spojiva

Rozmery výliskov sa stabilizovali po 24 hod. od ich výroby pri skladovaní pri teplote miestnosti (cca 20 °C), počas ktorého došlo k ukončeniu sieťovacej reakcie koncových skupín polymérneho reťazca spojiva so vzdušnou vlhkosťou ako i s vlhkosťou obsiahnutou v gumovej drvine. Z údajov v tabuľkách je možno vidieť, že v sledovanom rozsahu koncentracii spojiva sa rozmery výliskov znižujú so zvyšovaním koncentracie spojiva. Tento poznatok je dôležitý pri zostavovaní receptúr pri výrobe takých výrobkov, u ktorých sa na presnosť rozmerov kladie veľký dôraz.

#### *2. Závislosť fyzikálno - mechanických vlastností materiálov na báze gumovej drviny od koncentracie spojiva*

Zo zistených hodnôt vybraných fyzikálno mechanických vlastností uvedených v tabuľke č.13a zobrazených na príslušných grafoch je vidieť závislosť týchto vlastností od obsahu (koncentracie) spojiva v kompozitnej zmesi s gumovou drvinou. V sledovanom rozsahu koncentracii ( 8 až 16 hmotových % ) výrazne vzrástli hodnoty pevnosti v ťahu a štruktúrnej pevnosti (viac ako o 100%), vyšší obsah spojiva mal kladný vplyv i na ťažnosť materiálov vyrobených z kompozitnej zmesi gumová drvina - spojivo. Vzrástla i tvrdosť týchto materiálov, jej konečná hodnota je však v podstatnej miere ovplyvnená charakterom použitej gumovej drviny. Použité spojivo i po úplnom zosieťovaní má nižšiu tvrdosť ako drvina, avšak jeho množstvo priamo ovplyvňuje štruktúrnu pevnosť i hutnosť materiálu, ktoré následne vplyvajú na tvrdosť tohto kompozitného materiálu.

Experimentálne skúšky potvrdili závislosť sledovaných vlastností od množstva (koncentrácie) spojiva obsiahnutom v kompozitnom materiáli, ktorého základ tvorí recyklovaná gumová drvi-  
na, získaná spracovaním gumového odpadu, predovšetkýmopotrebovaných automobilových  
plášťov. Obsah spojiva v konkrétnych výrobkoch preto závisí od vlastností, ktoré sa od týchto  
výrobkov vyžadujú.

## ZÁVĚR

Je málo pravdepodobné, že postupy, metódy a smery spracovania gumového odpadu vznikajúceho z opotrebovaných automobilových plášťov na Slovensku sa budú v blízkej budúcnosti výraznejšie líšiť od postupov a smerov prevládajúcich vo vyspelých priemyselných krajinách.. Materiálové zhodnotenie tohoto druhu odpadu na Slovensku v takom rozsahu, v akom sa predpokladalo pred niekoľkými rokmi ( t.j., že takmer celé množstvo gumového odpadu sa spracuje do drviny a následne do nových výrobkov) sa v súčasnosti javí ako nereálne a to najmä z týchto dôvodov:

- slovenský trh nie je schopný absorbovať výrobky z gumovej drviny ani z ekonomického hľadiska (vysoká cena ) a ani z hľadiska množstva výrobkov, ktoré by boli potencionálni výrobcovia schopní z dostupného množstva odpadovej gummy vyrábať,
- trh vyspelých (bohatších) krajín je schopný prijímať skôr kvalitnú a pritom lacnú gumovú drvinu ako vstupnú surovinu pre vybrané aplikácie ako hotové výrobky z nej,
- na výrobu kvalitnej gumovej drviny nie sú vhodné osobné plášte s textilným kordom a práve osobné plášte tvoria najväčší podiel opotrebovaných pneumatík,
- použitie opotrebovaných automobilových plášťov ako TDF palivo (tyre derived fuel ) najmä pre cementárne a spaľovne je z technického hľadiska najmenej problémovým použitím s jasnými ekonomickými aspektami.

Z týchto poznatkov vyplýva, že kapacita liniek na spracovanie opotrebovaných plášťov na gumovú drvinu by sa mala prispôbiť množstvu pre jej výrobu vhodných opotrebovaných plášťov a zvyšná časť kapacity spracovateľských liniek by sa mala využiť na premenu opotrebovaných plášťov (nevhodných na produkciu drviny ) do vhodnej formy použiteľnej ako TDF palivo, prípadne pre iné aplikácie (v stavebníctve pre podlažia ciest, geotechnické aplikácie, výplňový materiál, drenážny materiál, atď.)

Pre ďalší rozvoj využívania gumovej drviny do rôznych výrobkov musí jej výrobca jasne sformulovať, dodržiavať a garantovať kvalitatívne parametre vyrábanej gumovej drviny. Bez štandardizácie tohto produktu je nemožné štandardizovať výrobky z neho vyrábané.

Tak, ako sa to zrealizovalo v USA, tak i na Slovensku je možné túto aplikáciu rozvíjať iba v súlade technologického výskumu s legislatívnym riešením problému, t.j. legislatívne zaviazať staviteľov ciest, ktorí profitujú predovšetkým z rozvoja cestnej dopravy na povinnom využívaní odpadových produktov vznikajúcich pri cestnej doprave.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

1. J. Farris a kol.: Powder Processing Techniques to Recycle Rubber Tires; Technical Report 40; str.5, 2001. Chelsea Center for Recycling and Economic Development; [www.chelseacenter.org](http://www.chelseacenter.org)
2. K. Reschner: "Scrap Tire Recycling" prehľad najčastejších recyklačných metód, r. 2001. [http://home.snafu.de/kurtr/str/en\\_sr.html](http://home.snafu.de/kurtr/str/en_sr.html)
3. Clean Washington Center (CWC), Fillers- Recycled Crumb Rubber, firemná literatúra; [www.cwc.org](http://www.cwc.org)
4. Degussa corp. USA, firemná literatúra
5. B.J. Burns: Vestenamer + Ground Tire Rubber Modified Asphalt; zborník z „11. ETRA Conference“ Brussels, 2004.
6. Kol.: Spracovanie gumovej drviny na aktívne plnivo, Výskumná správa VIPO, 1998.
7. R. Phaneuf a kol.: Použitie starých pneumatík vo filtračnom systéme skládok; zborník z „2003 Solid Waste/Recycling Conference“ str. 5, New York, 2003.
8. P.W.Dufton: Scrap Tyres Disposal and Recycling, Správa z priemyselnej analýzy, str. 85, RAPRA 1995.
9. Alte Gummis fur neue Strassen; Trends and Facts 3/2003, Germany.
10. N.Sunthonpagasit a kol.: Manufacturing and Utilizing Crumb Rubber from Scrap Tires; The Journal for Municipal Solid Waste Professionals, str. 12; 2004, [www.forester.net/](http://www.forester.net/)
11. D.Carlson a kol.: Asphalt-Rubber An Anchor to Crumb Rubber Markets, zborník z „Third Joint Workshop on Rubber and the Environment“, Mexico, 1999. [www.rubberpavements.org](http://www.rubberpavements.org)
12. RPA Reports, [www.rubberpavements.org](http://www.rubberpavements.org)
13. VUIS zadanie výskumnej správy „Možnosti využitia upravenaj gummy získanej zo starých pneumatík v cestnom staviteľstve“ rok 2002.
14. F.Mátel a kol.: "Protihlukové panely" , zborník prednášok z „2.medzinárodný kongres – Druhý život pneu“ Praha, 2003.
15. Clean Washington Center (CWC), Recycled Rubber from Tires, firemná literatúra; [www.cwc.org](http://www.cwc.org)
16. T.Kleps a kol.: The use of thermogravimetry in the study of rubber devulcanization. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 60(2000) 271-277.



17. W. Adamski a kol.: On measurements applied in scientific researches of microwave heating processes. Measurement Science Review, Vol. 1, Nr.1, 2001.
18. Environmental Waste International System Products, [www.ewmc.com/products](http://www.ewmc.com/products), 2004
19. Clean Washington Center (CWC), Devulcanization - Microwave, firemná literatúra; [www.cwc.org](http://www.cwc.org)
20. V.Y.Levin a kol.: Rubber Chemistry and Technology, Vol.70, (1997),str.120.
21. Clean Washington Center (CWC), Devulcanization - Ultrasound, firemná literatúra; [www.cwc.org](http://www.cwc.org)
22. A.I.Isayev: Recycling of roofing membrane rubber by ultrasonic devulcanization, Polymer Engineering and Science 4, 1, 2003. [www.highbeam.com/library](http://www.highbeam.com/library)
23. L.Pysklo a kol.: Studia i Materialy Monograficzne, Recycling of Scrap Tyres and other Waste Rubber, Stomil Polsko, 2000.
24. Scrap Tire News Online. [www.scraptirenews.com](http://www.scraptirenews.com)
25. B. Maridass a kol.: Recycling of waste tire rubber powder, Kautschuk Gummi Kunststoffe 56.ročník, Nr. 5, 2003.
26. D. Constans a kol.: Tire Derived Fuel Use in Cement Kilns, GCI Tech Notes, [www.gcisolutions.com](http://www.gcisolutions.com)
27. U.S. Scrap Tire Markets 2002; Rubber manufacturers association, [www.rma.org/scraptires](http://www.rma.org/scraptires)
28. Tire Industry of Japan, ročenka JATMA (The Japan automobile tire manufacturers association, inc.) [www.jatma.or.jp](http://www.jatma.or.jp)
29. T.Amari.: „Resource recovery from used rubber tires“, Resources Policy, 25,1999, 170-188.
30. Neuen Reifenzeitung č.3,s.62, 2004
31. Alternatives to Incineration, [www.juniper.co.uk/](http://www.juniper.co.uk/)
32. M.Sinclair a kol.: Tire Pyrolysis Facility Proposed for South Columbus, [www.ohio.sierraclub.org/](http://www.ohio.sierraclub.org/)
33. Neue Reifenzeitung č.5,s.100,2004
34. Tire Recycling in Europe, [www.recycle.net](http://www.recycle.net)
35. Neue Reifenzeitung č.1,s.53,2004
36. Správa VIPO „Možnosti využitia a likvidácie gumových odpadov“, 1997.

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

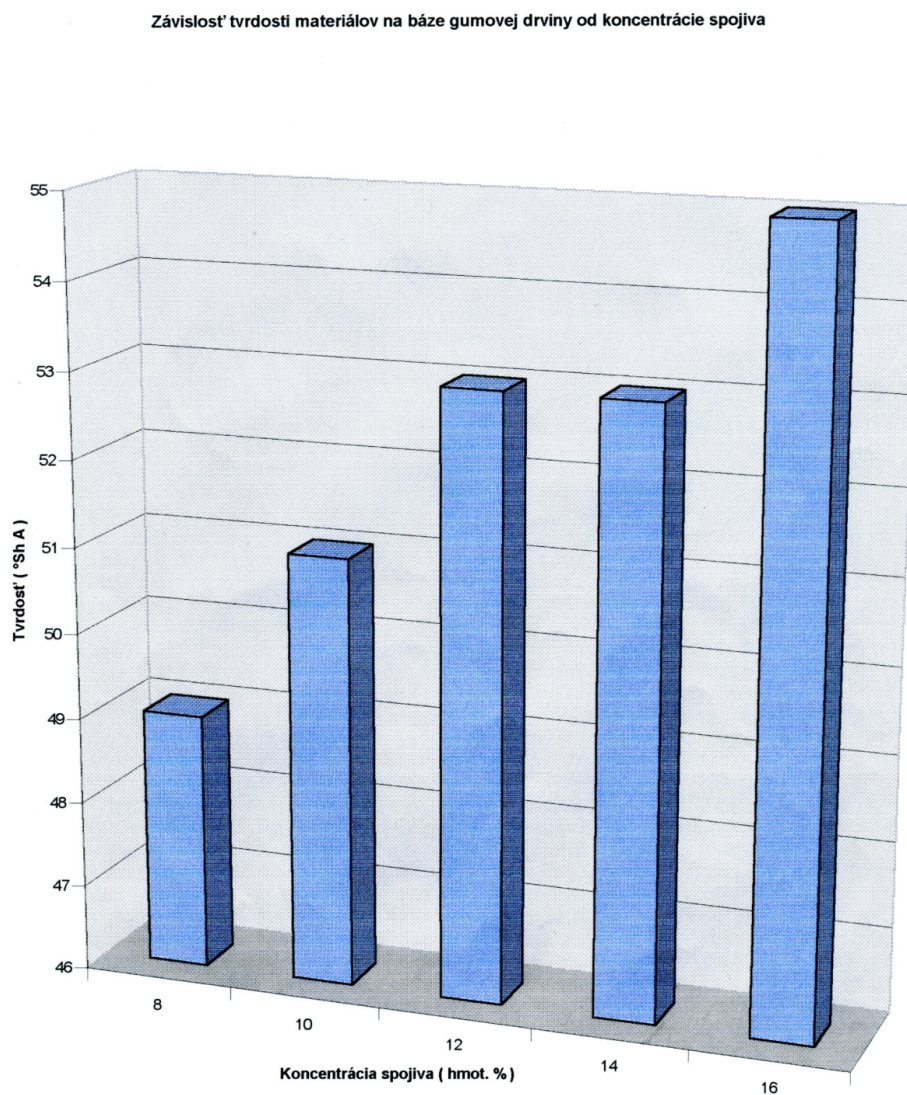
Obrázek 1.Grafy-vplyv gumovej drviny na pevnosť zmesi.....	16
Obrázek 2.Grafy-Vplyv gumovej drviny na rychlost vulkanizácie.....	16
Obrázek 3.Graf-Vplyv gumovej drviny na money .....	17
Obrázek 4. Porovnanie miery využitia medzi produkovaným a recyk.odpadom v USA.....	26
Obrázek 5.Prehľad aplikácii ojazdených plášťov v USA.....	27
Obrázek 6.Prehľad použitia odpadu z ojazdených pneumatik v USa za rok 2001.....	28
Obrázek 7.Recyklácia ojazdených plášťov v Japonsku v r.2003 .....	31
Obrázek 8.Podiel opotrebovaných plášťov použitých na energetické účely.....	32
Obrázek 9.Percento opotrebovaných plášťov na skládke .....	33
Obrázek 10.Výroba gumovej drviny z opotrebovaných plášťov .....	33
Obrázek 11.Export opotřeb.plášťov z vyspelých krajín do zahraničia .....	34

**SEZNAM TABULEK**

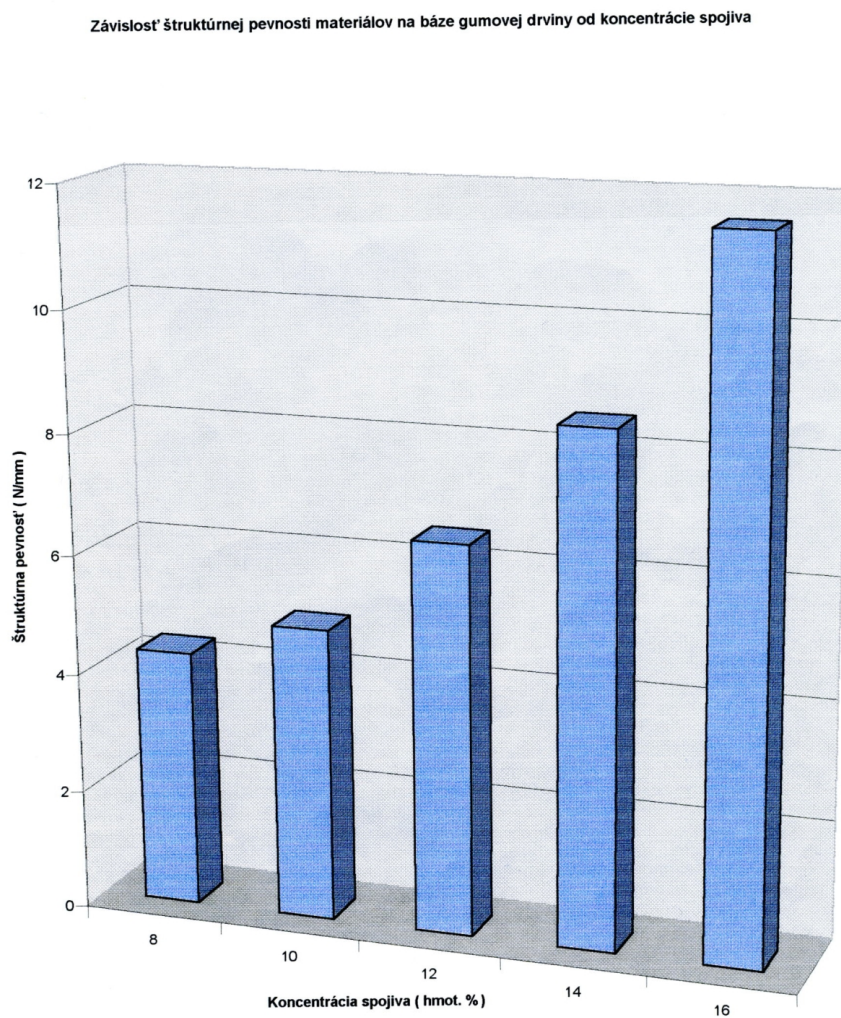
Tabuľka 1. Vzťah medzi mesh a mm.....	12
Tabulka 2. Zloženie referenčnej zmesi.....	12
Tabulka 3. Fyzikálne vlastnosti zmesí obsahujúcich gumovú drvinu 20mesh.....	13
Tabulka 4. Zloženie skúšobnej zmesi.....	15
Tabulka 5. Podiel TDF (plášťe jako palivo) na celkovom recyklovanom a vyprodukovanom.....	23
Tabulka 6. Percentuálny podiel na vyradených.....	25
Tabulka 7. Prehľad použitia odpadu z opotrebovaných pneumatik podľa rokov.....	29
Tabulka 8. Porovnanie oblasti využitia odpadu z ojazdených pneumatik.....	30
Tabulka 9. Závislosť rozmerov dlaždíc na báze gumovej drviny od.....	38
Tabulka 10. Závislosť rozmerov dlaždíc na báze gumovej drviny od.....	39
Tabulka 11. Závislosť rozmerov platní na báze gumovej drviny.....	40
Tabulka 12. Závislosť rozmerov platní na báze gumovej drviny.....	40
Tabulka 13. Fyzikalno-mechanické vlastnosti materiálov na báze.....	43

## SEZNAM PŘÍLOH

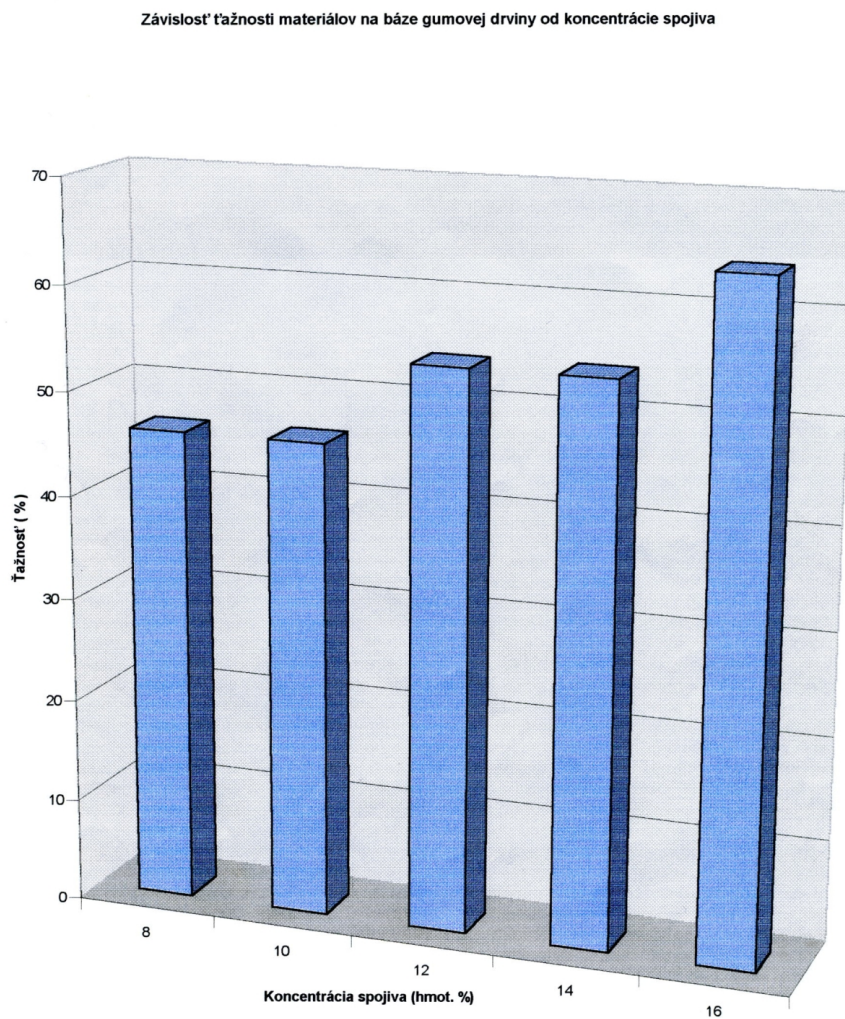
## PŘÍLOHA P I: GRAF ZÁVISLOSTI TVRDOSTI MATERIÁLOV NA BÁZE GUMOVEJ DRVINY OD KONCENTRÁCIE SPOJIVA



## PŘÍLOHA P II: GRAF ZÁVISLOSTI ŠTRUKTÚRNEJ PEVNOSTI MATERIÁLOV NA BÁZE GUMOVEJ DRVINY OD KONCENTRÁCIE SPOJIVA



## PŘÍLOHA P III: GRAF ZÁVISLOSTI ŤAŽNOSTI MATERIÁLŮ NA BÁZE GUMOVEJ DRVINY OD KONCENTRÁCIE SPOJIVA



# PŘÍLOHA P IV: GRAF ZÁVISLOSTI PEVNOSTI V ŤAHU MATERIÁLŮ NA BÁZE GUMOVEJ DRVINY OD KONCENTRÁCIE SPOJIVA

